PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 25/08

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/25850

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. August 1996 (29.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00725

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1996 (22.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 06 141.1

22. Februar 1995 (22.02.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; HOECHST Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRISCH, Gerhard [DE/DE]; Westerwaldstrasse 7, D-61273 Wehrheim (DE). ZIMMER-MANN, Andreas (DE/DE); Im Durren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE). SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: USE OF AEROGELS IN AGRICULTURE

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON AEROGELEN IN DER LANDWIRTSCHAFT

(57) Abstract

The invention pertains to the use of aerogels as carrier materials for active substances in agriculture and veterinary medicine.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aerogelen als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen im landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	1E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	ΙT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgivistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demos rische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Repu. Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasa an	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Lie: :tein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	ŁK	Sri 🗉 🕳 Ka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco .	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongalei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN.	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/25850 PCT/EP96/00725

Beschreibung

Verwendung von Aerogelen in der Landwirtschaft

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aerogelen z.B. im landwirtschaftlichen und veterinärmedizischen Bereich als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterial wie z.B. in der EP-A-O 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man die Aerogele grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S. Kistler, Nature 1931, 127, 741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele dargestellt worden. Dabei konnten z.B. SiO₂-, Al₂O₃-, TiO₂-, ZrO₂-, SnO₂-, Li₂O-, CeO₂-, V₂O₅-Aerogele und Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 756ff). Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, wie z.B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater, Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichsten Wegen hergestellt werden.

Beispielsweise können SiO₂-Aerogele durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-O 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt.

Eine Alternative bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60 % erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wäßrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Ferner kann das SiO₂-Gel auch auf Basis von Wasserglas hergestellt werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

In der deutschen Patentanmeldung 19502453.2 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln beschrieben.

Die durch überkritische Trocknung erhaltenen Aerogele sind, je nach dem speziell angewendeten Verfahren hydrophil oder kurzfristig hydrophob. Langfristig sind sie jedoch hydrophil.

Diese Hydrophilie kann durch einen Hydrophobisierungsschritt während der überkritischen Trocknung vermieden werden. Ein solches Verfahren ist aus der EP-A-0 396 076 bekannt.

Unterkritisch getrocknete Aerogele sind bedingt durch ihr Herstellungsverfahren (Silylierung vor der Trocknung) dauerhaft hydrophob.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, nach neuen Anwendungen für Aerogele zu suchen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Aerogele im landwirtschaftlichen und veterinärmedizinischen Bereich z.B. als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen geeignet sind.

Diese Wirkstoffe können aus den Bereichen der Insekticide, Fungicide, Herbicide, Acaricide, Piscicide, Rhodenticide, Molluscicide, Nematicide, Baktericide und/oder Parasiticide kommen. Ebenso können die Aerogele als Trägermaterial für Viren, Bakterien und/oder Bazillen wie z.B. Bacillus Thuringensis für die biologische Bekämpfung von nicht erwünschten Organismen dienen.

Die Wirkstoffe können entweder in gelöster und/oder in einem flüssigem Trägermedium in suspendierter Form einzeln oder zu mehreren auf die Aerogele aufgetragen oder absorbiert werden, wobei ein quasi flüssiger Zustand in den beschriebenen Hohlräumen der Aerogele erhalten bleibt. Flüssige Wirkstoffe können auch ohne zusätzliche Trägermedien aufgenommen werden. Hierbei können diese flüssigen Mittel zusätzlich noch mit Emulgatoren ionischer wie nichtionischer Art versehen werden. Ebenso können den Aerogelen vorzugsweise nach der Aufnahme der Wirkstoffzubereitungen Netz- und Dispergiermittel zugesetzt werden. Die Größe der Aerogelpartikel ist vorzugsweise größer als 0,1 µm, besonders bevorzugt größer als 1 µm und insbesondere größer als 5 µm.

Die beladenen Aerogele können mit mindestens einem weiteren Trägermedium wie z.B. Talkum, Kreide, Kaolin und/oder vorzugsweise mit Wasser und/oder Ölen gemischt bzw. verdünnt beispielsweise auf Pflanzen, Tiere, Äcker, Landund Wasserflächen ausgebracht werden.

Bevorzugt werden anorganische Aerogele verwendet. Unter einem anorganischen Aerogel ist in der vorliegenden Anmeldung ein Aerogel zu verstehen, das auf der Basis von anorganischen Materialien hergestellt wurde.

Unter den Begriff "Aerogele auf der Basis von anorganischen Materialien" fallen insbesondere auch solche Aerogele die beispielsweise durch Silylierung modifiziert wurden.

Bevorzugt sind Aerogele überwiegend aus SiO₂, AI₂O₃, TiO₂, ZrO₂ oder Mischungen davon. Diese können, je nach Verwendung, hydrophile und/oder hydrophobe Oberflächengruppen (z.B. OH, OR, R) aufweisen. Die Herstellung von Aerogelen mit hydrophilen und/oder hydrophoben Oberflächengruppen kann dabei nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind hydrophile oder hydrophobe SiO₂-haltige Aerogele, insbesondere SiO₂-Aerogele.

Darüber hinaus wurde überraschend gefunden, daß durch die Wahl eines geeigneten hydrophilen oder hydrophoben Aerogels entsprechende Stoffe, mit denen das Aerogel beladen wurde, beschleunigt bzw. verzögert freigesetzt werden können. Weiterhin können Aerogele als Dispergierungsmittel für Dispersionen von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen in feste oder flüssige Medien eingesetzt werden. Darüber hinaus können mit hydrophilen und/oder hydrophoben Stoffen beladene hydrophile oder hydrophobe Aerogele problemlos in hydrophile und/oder hydrophobe, flüssige, halbfeste bzw. feste Medien eingearbeitet werden, insbesondere, um mit Hilfe von hydrophilen Aerogelen hydrophobe (d.h. lipophile) Stoffe in flüssige und/oder halbfeste hydrophile Dispersionsmedien und mit Hilfe von hydrophoben Aerogelen hydrophile Stoffe in flüssige, hydrophobe Disperionsmedien einzutragen. Hydrophobe Aerogele beispielsweise, schwimmen auf hydrophilen, wäßrigen Medien auf. Ferner können auch flüssige, hydrophile oder hydrophobe Stoffe in feste, frei rieselfähige Pulver oder Granulate überführt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen belegt, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Zunächst wird die Herstellung eines hydrophoben bzw. hydrophilen Aerogels beschrieben. Diese Aerogele wurden in den nachfolgenden Beispielen 1 bis 39 (Tabelle 1 bis 5) jeweils beide eingesetzt.

Die Angabe der einzelnen Bestandteile in den Tabellen sind Angaben in Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung eines dauerhaft hydrophoben Aerogels

1 I einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 I eines sauren lonenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen **Duolite C2O**) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,3 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 3 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 I Aceton gegen Aceton ausgetauscht. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan silyliert (5 Gew.-% Trimethylchlorsilan pro Gramm nasses Gel). Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,15 g/cm³, seine spezifische Oberfläche nach BET lag bei 480 m²/g und es war dauerhaft hydrophob.

7

Beispiel 2

Darstellung eines hydrophilen Aerogels

Das in Beispiel 1 hergestellte, dauerhaft hydrophobe Aerogel wurde bei 600°C in einem leichten Luftstrom mittels einem Röhrenofen 1 Stunde pyrolysiert. Das erhaltene, transparente Aerogel hatte eine Dichte von 0,18 g/cm³, eine spezifische Oberfläche nach BET von 450 m²/g und war hydrophil.

Tabelle 1

Beispiel	-	2	3	4	5	9	7	8
Hostathion	20							
Hostaquick		15						
Malathion			18					
Parathion				12				
Deltamethrin					9			
Cypermethrin						4		
Anilophos							10	
Fenthion								S.
Aerogei	36,5	46	.49	54	53	50	40	51
Xylol	30	25				10		
Genapol X060			2	1	-			
Solvesso 150			20		20	20	30	30
Emulsogen EL 400	9	5,5	4	4,5	9	2	9	2
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	3	3,0	2	2	-	_	e9	2
Vanisperse CB	4	4,5	4	3	9	89	4	3
Hostapon T	0,5	1,0	1.0	0,5	-	-	_	-
Soprophor FL				3	2	4	-	2
Solvesso 200				20	10		9	
Morwet D 425								-

9

Tabelie 2

Beispiel	6	10	11	12	13	14	15	16
Codemiter	15							
Silafluofen		2						
Diclofopmethyl			20					
Phenoxaprop-P-Ethyl				18				
Aeroael	39	62	41	38	38	35	50	39
V.451			25					
Ayloi Ayloi		3	-	2		-	2	3
Genapol AUGO	,	ű		28	32	35	20	30
Solvesso 150	2	2		,		4	4	4
Emulsogen EL 400	4		4	<u>,</u>	-			
C. Carlonal Language Information	2		2	-	2	2	2	7
Ca-Dodecking at 12	_	-	4		9	10	12	4
Vanisperse CB	_	-		<u> </u>		-	2	_
Hostapon T	-	-	-		-			-
Soprophor FL		4	2	2	-			- -
Solvesso 200	_							0
	-	4		ß	-			
Morwet D 425	-	-	-		16			
Prochloraz	-	-		-		:		
Fluoxypyr	-			+		2		
of the form							20	
Oxymolen	+		_					9
BAS 480 F	-	-	-					

Tabelle 3

Beispiel	17	18	19	20	21	22	23
Aerogei	46,4	43,2	49	39	54	52	41
χγίοΙ	25						
Genapol X060		4	3		4	4	
Solvesso 150		30	27,3	20,5			
Emulsogen EL 400	9			9			4
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3			3			2
Vanisperse CB	5			9			
Hostapon T	9′0	9,0	0,7	0,5	6'0	8′0	8′0
Soprophor FL	4	S	5	,	9	ဗ	3
Solvesso 200					25,1	27.2	34,2
Morwet D 425		9	9		လ	2	2
Pyrazophos	10						
loximyloctanoat		1.1					
Bromoxinyloctanoat			6	-			
CMPP-butyl-ester				25			
Diflubenzuron					8		
Propiconazol						60	
Cyproconazol							10

Tabelle 4

Beispiel	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Aerogel	38	52	56	47	58	58	59	48	44
Xylol			5						
Genapol X060			2	1	4		2	-	
Solvesso 150			24	25	28	25			25
Emulsogen EL 400	4	9		8		2		5	9
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	2	3		4		-		2	3
Vanisperse CB		2			9		S		9
Hostabon T	0,7	0,4	-	-	-	_	-	-	
Soprophor FL	9		2		4	2	5		
Solvesso	32,3	33,6					စ္က	30	
Morwet D 425	5		4	9		2		2	
Fenoropiomorph	15								
Vinclozolin		10							
Lambda Cyhalotin			9						
Fluazifop-P-butyl				80	-				
Cycloxydim					6				
Fluorglycophen						9			
Triadimenol							8		
Tridemorph								8	

Fortsetzung Tabelle 4

Beispiel	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Metolachlor									15

Tabelle 5

Beispiel	33	34	35	36	37	38	39
Aeronel	52	55	42	42	52	48	38
Genapol X060	-	2		1	2	1	2
Solvesso 150		25	25	10	8	5	20
Isophoron			10	24	25	25	20
Fmulsoaen EL 400	4	4	9	9		9	9
Ca-Dodecylbenzylsulfonat	2	2	3	3			3
Vanisperse CB	10					9	
Hostabor T	-	-	-	1	-	-	-
Sookigohor Fl		5	-	-	2		S
Solvesso	25						
301VE335			4	4	ي. م		
Wolwel C 425	2						
Coffeethein		9					_
Cynatalii			8				
				80			
Ethorumesate					S		
PMP					-	ક	
DMP							2
Metamitron							

PCT/EP96/00725

Patentansprüche

- Verwendung von Aerogelen als Trägermaterial für aktiv wirksame Substanzen in landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich.
- Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Insekticide, Fungicide, Herbicide, Acaricide, Psicicide, Rhodenticide, Molluscicide, Nematicide, Baktericide und/oder Parasiticide.
- Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 1 als Trägermaterial für Viren, Bakterien und/oder Bazillen.
- 4. Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Aerogel und mindestens eine im landwirtschaftlichen und/oder veterinärmedizinischen Bereich aktiv wirksame Substanz.
- Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiv wirksame Substanz im Trägermedium in flüssiger, gelöster oder suspendierter Form vorliegt.
- Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Emulgator enthält.
- Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Netz- und Dispergiermittel enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. 141 Application No

		PCT	/EP 96/00725
A. CLASSI	IFICATION OF SUBJECT MATTER A01N25/08		
	(D)		
	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification (IPC) (IPC	cation and IPC	
	S SEARCHED locumentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
IPC 6	AOIN		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that si	ch documents are included in	the fields searched
Electronic d	iala base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search t	erms used)
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Cuation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
Х	DATABASE WPI Section Ch, Week 9411		1-7
	Derwent Publications Ltd., London Class B07, AN 94-089171 XP002007255		
	& JP,A,06 040 714 (SHIONOGI & CO February 1994 see abstract	LTD) , 15	
x	DE,A,26 52 163 (KB KOCKUMS CHEMIC CO) 12 January 1978 see page 16, paragraph 2; example		1-7
X	US,A,3 235 451 (ODENEAL) 15 Febru see column 1, line 16 - column 2,	ary 1966 line 10	1-7
	-	/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family member	ers are listed in annex.
'A' docum consid 'E' cartier filing 'L' docum which citatio 'O' docum other 'P' docum	nent defining the general state of the art which is not detect to be of particular relevance document but published on or after the international date tent which may throw doubts on priority claim(s) or its cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	or priority date and not cited to understand the provention. "X" document of particular recannot be considered no involve an inventive step. "Y" document of particular recannot be considered to document is combined with	after the international filing date in conflict with the application but innerpie or theory underlying the elevance; the claimed invention vel or cannot be considered to when the document is taken alone elevance; the claimed invention involve an inventive step when the with one or more other such document being obvious to a person stolled in the same patent family
	actual completion of the international search	Date of mailing of the in	
2	2 July 1996	0 6. 08. 96	1
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel 431 (N) 200 200 Tel 31451 and of	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Klaver, J	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No PCT/EP 96/00725

		PCT/EP 96/00725
(Continu	AUGON) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
alegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 69, no. 23, 2 December 1968 Columbus, Ohio, US; abstract no. 95399, W. EBELING, D.A. REIERSON & R.E. WAGNER: "Influence of repellency on the efficacy of blatticides.IV.Comparison of four cockroach species." page 8913; XP002007253 see abstract & J. ECON. ENTOMOL., vol. 61, no. 5, 1968, pages 1213-1219,	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 12, 24 March 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 99465q, S. SUZUKI & T. HIDAKA: "Gelled solid containing volatile active ingredients" page 337; XP002007254	1-7
	see abstract & JP,A,54 092 630 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 23 July 1979	
	EP.A,0 171 722 (BASF AG) 19 February 1986 cited in the application see the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No PCT/EP 96/00725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2652163	12-01-78	SE-B- 421042 AR-A- 221686 AU-B- 2611177 BE-A- 848892 CA-A- 1080500 FR-A,B 2356430 GB-A- 1572718 JP-A- 53003512 LU-A- 76238 NL-A- 7613404 SE-A- 7607389	23-11-81 13-03-81 21-12-78 16-03-77 01-07-80 27-01-78 30-07-80 13-01-78 23-05-77 02-01-78 30-12-77
US-A-3235451	15-02-66	NONE	
EP-A-0171722	19-02-86	DE-A- 3429671 DE-D- 3587868 JP-C- 1836532 JP-A- 61046237 SU-A- 1407390 US-A- 4667417	20-02-86 04-08-94 11-04-94 06-03-86 30-06-88 26-05-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern vales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00725

A. KLASS	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPK 6	A01N25/08		į		
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	uszlikation und der IPK			
	RCHIERTE GEBIETE				
	rer Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	le)			
IPK 6	AO1N		İ		
!					
Recherchier	nte aber nicht zum Mindestpruistoff gehorende Veröffentlichungen, so	vert diese unter die recherchierten Gebiete	fallen		
			-		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Dalenbank (Na	une der Datenbank und evti. verwendete	Suchbegnile)		
·					
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	DATABASE WPI		1-7		
	Section Ch, Week 9411	CD -			
	Derwent Publications Ltd., London Class B07, AN 94-089171	, GB;	ļ		
	XP002007255	_			
	& JP.A.06 040 714 (SHIONOGI & CO	LTD) ,	,		
	15.Februar 1994	• •			
	siehe Zusammenfassung		,		
U	DE,A,26 52 163 (KB KOCKUMS CHEMIC	AL AD &	1-7		
X	CO) 12. Januar 1978				
	siehe Seite 16, Absatz 2; Beispiele 1-4				
	•••				
X	US,A,3 235 451 (ODENEAL) 15. Februar 1966 1-7				
	siehe Spalte 1, Zeile 16 - Spalte	2, Zeile			
	10				
	-	/			
		•			
			·		
الحا الم	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamalie			
	chunen	<u></u>			
	Kategonen von angegebenen Veroffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.	"T" Spatere Veroffentlichung, die nach de oder dem Prioritatsdatum veröffentlich	tht worden ist und mit der		
aber n	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinze	nur zwin Verstandrus des der os oder der ihr zugrundeliegenden		
	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist	Theoric angegeben ist "X" Veroffentlichung von besonderer Bed	eutung die beanspruchte Erfindung		
"L" Veroffe	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffen erfinderischer Tätigkeit berühend bet	dichung nicht als neu oder auf		
andere	in im Recherchenbericht genannten. Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	'Y' Veroffentlichung von besonderer Bed	leutung die beanspruchte Erfindung		
ausgel	uhrt)	kann nicht als auf erfinderischer Täb werden, wenn die Veroffentlichung n	nut caner oder menreren anderen		
ant B	entlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Mathahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmar	ru unpeliedeng izi		
	entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prionitatsdatum veröffentlicht worden ist	'&' Veröffentlichung, die Mitglied dersel	ben Patentiamilie ist		
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts		
_	1 15 1006	0 6, 08, 96			
2	.Juli 1996				
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde	Bevollmachtigter Bediensteter			
	Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk				
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Klaver. J			

1